



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월26일

(11) 등록번호 10-2536698

(24) 등록일자 2023년05월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 5/00 (2006.01) *C09K 5/10* (2006.01)
C23F 11/08 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C09K 5/00 (2013.01)
C09K 5/10 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2021-7011803(분할)
 (22) 출원일자(국제) 2013년08월22일
 심사청구일자 2021년05월20일
 (85) 번역문제출일자 2021년04월21일
 (65) 공개번호 10-2021-0048572
 (43) 공개일자 2021년05월03일
 (62) 원출원 특허 10-2015-7008367
 원출원일자(국제) 2013년08월22일
 심사청구일자 2018년08월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2013/056260
 (87) 국제공개번호 WO 2014/039281
 국제공개일자 2014년03월13일
 (30) 우선권주장
 13/606,527 2012년09월07일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2012508297 A
 KR1020090037142 A
 US20100006796 A1
 KR1020110040873 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 프레스톤 프로덕츠 코퍼레이션
 미국, 코네티컷 06810, 덴버리, 이글 로드 69
 (72) 발명자
 양 보
 미국 코네티컷 06877 릿지필드 베넷츠 팜 로드 140
 거션 알렉세이
 미국 코네티컷 06810 덴버리 이글 로드 69
 위시시즈세스 피터 엠.
 미국 코네티컷 06810 덴버리 이글 로드 69
 (74) 대리인
 특허법인와이에스장

전체 청구항 수 : 총 29 항

심사관 : 안국현

(54) 발명의 명칭 열 전달 유체 첨가제 조성물

(57) 요약

조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량 퍼센트(wt%) 이상의 카복실산; 아졸 화합물; 및 염기를 포함하는 열 전달 유체 첨가제 조성물이 여기 개시되며, 여기서 상기 염기는 물로 50 부피%까지 희석되었을 때 pH 8-10.5를 얻기에 충분한 양으로 존재한다. 열 전달 유체 첨가제 조성물은 열 전달 유체를 형성하기 위해서 다른 성분들과 조합될 수 있다. 열 전달 유체는 열 전달 시스템에 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류
C23F 11/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

조성물의 총 중량을 기준으로 15 wt% 이상의 네오데칸산 및 2-에틸헥산산의 조합;

아졸 화합물;

염기; 및

물

을 포함하는 열 전달 유체 첨가제 조성물로서,

여기서 염기는 열 전달 첨가제 조성물이 물로 50 부피%까지 희석되었을 때 7 내지 10.5의 pH를 얻기에 충분한 양으로 존재하는, 열 전달 유체 첨가제 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 첨가제 조성물은 규산염, 붕산염, 및 아민을 함유하지 않으며, 100ppm 미만의 질산염 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 첨가제 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 네오데칸산 및 2-에틸헥산산의 조합이 조성물의 총 중량을 기준으로 20 wt% 이상의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 첨가제 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 아졸 화합물은 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 10 wt%, 0.3 내지 9 wt%, 또는 0.5 내지 8 wt%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 첨가제 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 염기는 열 전달 첨가제 조성물이 물로 50 부피%까지 희석되었을 때 7.5 내지 10.5의 pH, 또는 8 내지 10.5의 pH를 얻기에 충분한 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 첨가제 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 물은 조성물의 총 중량을 기준으로 10 wt% 내지 70 wt%, 10 wt% 내지 50 wt%, 10 wt% 내지 40 wt%, 또는 10 wt% 내지 25 wt%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 첨가제 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 글리콜, 글리세린, 또는 이들의 조합; 무기 인산염; 리튬 이온; 마그네슘 이온; 칼슘 이온; 아크릴레이트계 폴리머; 포스포노카복실레이트; 포스포노카복실레이트; 거품방지제; 분산제; 스케일 억제제; 계면활성제; 착색제; 및 전술한 성분들 중 둘 이상의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된 성분을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 첨가제 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 글리콜, 글리세린, 또는 이들의 조합은 조성물의 총 중량을 기준으로 10 내지 85 wt%, 10 내지 40 wt%, 또는 10 내지 20 wt%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 첨가제 조성물.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 무기 인산염은 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 wt%, 1.5 내지 6 wt%, 또는 2 내지 4 wt%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 첨가제 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 아질산염, 몰리브데이트 및 이들의 염으로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 추가적인 부식 억제제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 첨가제 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 아졸 화합물은 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 메틸벤조트리아졸, 부틸 벤조트리아졸, 및 다른 알킬 벤조트리아졸, 머캅토벤조티아졸, 티아졸 및 다른 치환된 티아졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 및 다른 치환된 이미다졸, 인다졸 및 치환된 인다졸, 테트라졸, 테트라하이드로톨릴트리아졸, 및 치환된 테트라졸 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 첨가제 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 염기는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 첨가제 조성물.

청구항 13

열 전달 유체 첨가제 조성물을 물, 및 글리콜, 글리세린, 또는 이들의 조합과 조합하는 것을 포함하는 열 전달 유체의 제조 방법으로서, 여기서 열 전달 유체 첨가제 조성물은 열 전달 유체 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 15 wt% 이상의 네오데칸산 및 2-에틸헥산산의 조합; 아졸 화합물; 염기; 및 물을 포함하고,

염기는 열 전달 유체 첨가제 조성물이 물로 50 부피%까지 희석되었을 때 7 내지 10.5의 pH를 얻기에 충분한 양으로 존재하는 것인, 열 전달 유체의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 첨가제 조성물은 규산염, 붕산염, 및 아민을 함유하지 않으며, 100ppm 미만의 질산염 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체의 제조 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서, 네오데칸산 및 2-에틸헥산산의 조합은 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 20 wt% 이상의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체의 제조 방법.

청구항 16

제 13 항에 있어서, 아졸 화합물은 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 wt% 내지 10 wt%, 또는 0.5 wt% 내지 8 wt%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체의 제조 방법.

청구항 17

제 13 항에 있어서, 염기는 열 전달 첨가제 조성물이 물로 50 부피%까지 희석되었을 때 7.5 내지 10.5의 pH, 또는 8 내지 10.5의 pH를 얻기에 충분한 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체의 제조 방법.

청구항 18

제 13 항에 있어서, 물은 조성물의 총 중량을 기준으로 10 wt% 내지 70 wt%, 10 wt% 내지 50 wt%, 10 wt% 내지 40 wt%, 또는 10 wt% 내지 25 wt%의 양으로 첨가제 조성물에 존재하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체의 제조 방법.

청구항 19

제 13 항에 있어서, 글리콜, 글리세린, 또는 이들의 조합; 무기 인산염; 리튬 이온; 마그네슘 이온; 칼슘 이온; 아크릴레이트계 폴리머; 포스포노카복실레이트; 포스포노카복실레이트; 거품방지제; 분산제; 스케일 억제제; 계면활성제; 착색제; 및 전술한 성분들 중 둘 이상의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된 성분을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체의 제조 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 글리콜, 글리세린, 또는 이들의 조합은 조성물의 총 중량을 기준으로 10 내지 40 wt%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체의 제조 방법.

청구항 21

제 13 항에 있어서, 첨가제 조성물은 아질산염, 몰리브데이트 및 이들의 염으로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 추가적인 부식 억제제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체의 제조 방법.

청구항 22

제 13 항에 있어서, 아졸 화합물은 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 메틸벤조트리아졸, 부틸 벤조트리아졸, 및 다른 알킬 벤조트리아졸, 머캅토벤조티아졸, 티아졸 및 다른 치환된 티아졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 및 다른 치환된 이미다졸, 인다졸 및 치환된 인다졸, 테트라졸, 테트라하이드로톨릴트리아졸, 및 치환된 테트라졸 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체의 제조 방법.

청구항 23

제 13 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서, 염기는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체의 제조 방법.

청구항 24

열 전달 유체 첨가제 조성물을 기존 열 전달 유체와 조합하여 변형된 열 전달 유체를 형성하는 것을 포함하는 변형된 열 전달 유체의 제조 방법으로서,

여기서 열 전달 유체 첨가제 조성물은 열 전달 유체 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 15 wt% 이상의 네오테칸산 및 2-에틸헥산산의 조합; 아졸 화합물; 염기; 및 물을 포함하고,

염기는 열 전달 유체 첨가제 조성물이 물로 50 부피%까지 희석되었을 때 7 내지 10.5의 pH를 얻기에 충분한 양으로 존재하는 것인, 변형된 열 전달 유체의 제조 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 기존 열 전달 유체는 열 전달 시스템과 접촉하지 않은 것을 특징으로 하는 변형된 열 전달 유체의 제조 방법.

청구항 26

제 24 항에 있어서, 기존 열 전달 유체는 열 전달 시스템과 접촉한 것을 특징으로 하는 변형된 열 전달 유체의 제조 방법.

청구항 27

제 24 항에 있어서, 아졸 화합물은 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.01 내지 10 wt%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 변형된 열 전달 유체의 제조 방법.

청구항 28

제 24 항에 있어서, 아졸 화합물은 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 메틸벤조트리아졸, 부틸 벤조트리아졸, 및 다른 알킬 벤조트리아졸, 머캅토벤조티아졸, 티아졸 및 다른 치환된 티아졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 및 다른 치환된 이미다졸, 인다졸 및 치환된 인다졸, 테트라졸, 테트라하이드로톨릴트리아졸, 및 치환된 테트라졸 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 변형된 열 전달 유체의 제조 방법.

청구항 29

제 24 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서, 염기는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 변형된 열 전달 유체의 제조 방법.

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 현대의 차량 엔진은 일반적으로 냉각 시스템의 일년내내 장기적인 보호를 제공하기 위하여 열 전달 유체(액체 냉각제)를 필요로 한다. 열 전달 유체의 일차적 요건은 이들이 효과적인 연료 경제와 윤활을 위해 엔진 온도를 제어하고 유지하도록 효과적인 열 전달을 제공하고, 결빙, 비등, 또는 과열로 인한 엔진 장애를 방지한다는 것이다. 유의한 양의 용매 또는 용매들을 포함하는 다양한 종류의 열 전달 유체가 있다. 수송 및 포장 비용이 증가함에 따라 사용 지점에 더 가까운 열 전달 유체를 만드는 것의 장점이 분명해지고 있다. 그러나, 열 전달 유체에 대한 광범위한 제조 및 첨가제 조성물 용액과 관련된 안정성 문제에서 어려움이 생기고 있다.

[0002] 우수한 저장 안정성 및 광범위한 활용도를 가진 열 전달 유체 첨가제 조성물에 대한 진행중인 필요성이 있다.

발명의 내용

[0003] 이 필요성은 적어도 부분적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량 퍼센트(wt%) 이상의 카복실레이트; 아졸 화합물; 염기; 및 물을 포함하는 열 전달 유체 첨가제 조성물에 의해 충족되며, 여기서 상기 염기는 열 전달 첨가제 조성물이 물로 50 부피%까지 희석되었을 때 7 내지 10.5의 pH를 얻기에 충분한 양으로 존재한다. 열 전달 유체 첨가제 조성물은 열 전달 유체를 형성하기 위해서 다른 성분들과 조합될 수 있다. 열 전달 유체 첨가제 조성물은 열 전달 유체를 변형하기 위해서 기존 열 전달 유체와 조합될 수 있다. 열 전달 유체는 다른 성분들 또는 기존 열 전달 유체와 함께 또는 이들 없이 열 전달 시스템에 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0004] 광범위한 제조식을 가진 열 전달 유체의 제조를 촉진하는 열 전달 유체 첨가제 조성물이 여기 개시된다. 또한, 첨가제 조성물은 개선된 성능을 제공하도록 기존 열 전달 유체의 조성을 변형하기 위해서 이용될 수 있다.

[0005] 열 전달 유체 첨가제 조성물은 규산염, 붕산염 및 아민을 함유하지 않을 수 있다. 질산염 함량은 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 100 중량ppm 미만, 또는 더 구체적으로 50 중량ppm 미만일 수 있다. 또한, 첨가제 조성물은 글리콜, 글리세롤, 글리세린, 및/또는 다른 용매/빙점 저하제, 또는 이들의 조합을 함유하지 않을 수 있다.

[0006] 카복실레이트는 6 내지 20개의 탄소 원자를 가진다. 용어 "카복실레이트"는 카복실산, 그것의 염, 및 카복실산과 카복실산 염의 조합을 포함한다. 카복실레이트는 하나 또는 여러 개의 카복실기를 포함할 수 있으며, 선형 또는 분지형일 수 있다. 카복실레이트들의 조합이 사용될 수 있다는 것이 분명히 고려되며, 용어 "카복실레이트" 또는 "카복실산"에 의해 포괄된다. 예시적인 지방족 카복실레이트는 2-에틸헥산산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 네오데칸산, 데칸산, 노난산, 이소헵탄산, 도데칸산, 세박산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 도데칸디오산, 및 전술한 것들 중 둘 이상의 조합을 포함한다. 예시적인 방향족 카복실레이트는 벤조산, 톨루산 또는 메틸벤조산, tert-부틸벤조산, 알콕시벤조산, 예를 들어 메톡시벤조산(또는 o, p, m-아니스산), 살리실산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 페닐아세트산, 만델산, 1,2,4-벤젠트리카복실산, 및 전술한 것들 중 둘 이상의 조합을 포함한다.

[0007] 열 전달 유체 첨가제 조성물에서, 카복실레이트는 열 전달 유체 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 10 wt% 이상의 양으로 존재한다. 이 범위 내에서 양은 약 15 wt% 이상, 또는 더 구체적으로 약 20 wt% 이상일 수 있다. 이 양은 약 90 wt% 이하, 또는 더 구체적으로 약 80 wt% 이하일 수 있다.

[0008] 열 전달 유체 첨가제 조성물은 아졸을 포함한다. 예시적인 아졸은 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 메틸벤조트리아졸(예를 들어, 4-메틸 벤조트리아졸 및 5-메틸 벤조트리아졸), 부틸 벤조트리아졸, 및 다른 알킬 벤조트리아졸(예를 들어, 알킬기는 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다), 머캅토벤조트리아졸, 티아졸 및 다른 치환된 티아졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 및 다른 치환된 이미다졸, 인다졸 및 치환된 인다졸, 테트라졸, 테트라하이드로 톨릴트리아졸, 및 치환된 테트라졸을 포함한다. 또한, 전술한 아졸들 중 둘 이상의 조합이 사용될 수 있으며, 아졸들의 조합이 용어 "아졸"에 포함된다.

[0009] 열 전달 유체 첨가제 조성물에서, 아졸 화합물은 열 전달 유체 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 wt% 내지 약 10 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 이 범위 내에서 아졸 화합물은 약 0.3 wt% 이상, 또는 더 구체적으로 약 0.5 wt% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 아졸 화합물은 약 9 wt% 이하, 또는 더 구체적으로 약 8 wt% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0010] 예시적인 염기는 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 포함한다. 염기는 열 전달 유체 첨가제 조성물이 물로 50 부피%까지 희석되었을 때 약 7 내지 약 10.5의 pH를 얻기에 충분한 양으로 존재한다. 이 pH 범위 내에서 pH는 약 7.5 이상, 또는 더 구체적으로 약 8 이상일 수 있다.

[0011] 열 전달 유체 첨가제 조성물에서, 물은 열 전달 유체 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 10 wt% 내지 90 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 이 범위 내에서 물은 50 wt% 이하, 또는 더 구체적으로 40 wt% 이하, 또는 더 구체적으로 25 wt% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0012] 열 전달 유체 첨가제 조성물은 비-수용매, 무기 인산염, 리튬 이온, 마그네슘 이온, 칼슘 이온, 아크릴레이트계 폴리머, 포스포노카복실레이트, 포스포노카복실레이트, 거품방지제 또는 거품제거제, 분산제, 스케일 억제제, 계면활성제, 착색제 및 전술한 선택적 성분들 중 둘 이상의 조합과 같은 하나 이상의 선택적 성분을 더 포함할

수 있다.

- [0013] 예시적인 비-수용매는 글리콜, 글리세린, 또는 이들의 조합을 포함한다. 예시적인 글리콜은 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜(1,2-프로필렌글리콜 및 1,3-프로필렌글리콜을 포함한다), 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 및 전술한 비-수용매들 중 둘 이상의 조합을 포함한다.
- [0014] 비-수용매는 열 전달 유체 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 10 wt% 내지 약 85 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 이 범위 내에서 비-수용매는 약 40 wt% 이하, 또는 더 구체적으로 약 20 wt% 이하의 양으로 존재할 수 있다.
- [0015] 무기 인산염은 인산, 나트륨 오쏘포스페이트, 칼륨 오쏘포스페이트, 나트륨 피로포스페이트, 칼륨 피로포스페이트, 나트륨 폴리포스페이트, 칼륨 폴리포스페이트, 나트륨 헥사메타포스페이트, 칼륨 헥사메타포스페이트, 또는 전술한 무기 인산염들 중 둘 이상의 조합일 수 있다.
- [0016] 무기 인산염은 열 전달 유체 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 wt% 내지 약 10 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 이 범위 내에서 양은 약 1.5 wt% 이상, 또는 더 구체적으로 약 2 wt% 이상일 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 양은 약 6 wt% 이하, 또는 더 구체적으로 약 4 wt% 이하일 수 있다.
- [0017] 리튬 이온은 실온에서 물 함유 용액에 용해시 리튬 이온을 생성할 수 있는 리튬 화합물 또는 화합물들로부터 유래된다. 리튬 화합물은 무기 리튬 화합물, 예컨대 수산화리튬, 인산리튬, 붕산리튬, 질산리튬, 리튬 퍼클로레이트, 황산리튬, 리튬 몰리브데이트, 리튬 바나데이트, 리튬 텅스테이트, 탄산리튬 또는 이들의 조합일 수 있다. 리튬 화합물은 열 전달 유체 중에 가용성이다. 여기 사용된 가용성은 육안으로 미립자 물질이 보이지 않도록 용해되는 것으로 정의된다. 또한, 리튬 화합물은 리튬 이온과 하나 이상의 카복실산 기를 함유하는 유기산 간에 형성된 리튬염, 예컨대 리튬 아세테이트, 리튬 벤조에이트, 리튬 폴리아크릴레이트, 리튬 폴리말레에이트, 리튬 락테이트, 리튬 시트레이트, 리튬 타르트레이트, 리튬 글루코네이트, 리튬 글루코헥토네이트, 리튬 글리콜레이트, 리튬 글루카레이트, 리튬 석시네이트, 리튬 하이드록시석시네이트, 리튬 아디페이트, 리튬 옥살레이트, 리튬 말로네이트, 리튬 설파메이트, 리튬 포메이트, 리튬 프로피오네이트, 지방족 모노-, 디- 또는 트리카복실산 또는 방향족 모노-, 디- 또는 트리카복실산의 리튬염, 및 전술한 리튬 화합물들의 조합일 수 있다.
- [0018] 마그네슘 이온은 실온에서 물 함유 용액에 용해시 마그네슘 이온을 생성할 수 있는 마그네슘 화합물로부터 유래된다. 마그네슘 화합물은 무기 마그네슘 화합물, 예컨대 질산마그네슘, 황산마그네슘, 마그네슘 몰리브데이트, 마그네슘 텅스테이트, 마그네슘 바나데이트, 마그네슘 퍼클로레이트, 수산화마그네슘 또는 이들의 조합일 수 있다. 마그네슘 화합물은 열 전달 유체 중에 가용성이다. 여기 사용된 가용성은 육안으로 미립자 물질이 보이지 않도록 용해되는 것으로 정의된다. 또한, 마그네슘 화합물은 마그네슘 이온과 하나 이상의 카복실산 기를 함유하는 유기산 간에 형성된 마그네슘염, 예컨대 마그네슘 폴리아크릴레이트, 마그네슘 폴리말레에이트, 마그네슘 락테이트, 마그네슘 시트레이트, 마그네슘 타르트레이트, 마그네슘 글루코네이트, 마그네슘 글루코헥토네이트, 마그네슘 글리콜레이트, 마그네슘 글루카레이트, 마그네슘 석시네이트, 마그네슘 하이드록시석시네이트, 마그네슘 아디페이트, 마그네슘 옥살레이트, 마그네슘 말로네이트, 마그네슘 설파메이트, 마그네슘 포메이트, 마그네슘 아세테이트, 마그네슘 프로피오네이트, 지방족 트리카복실산 또는 지방족 테트라카복실산의 마그네슘염, 및 전술한 마그네슘 화합물들의 조합일 수 있다.
- [0019] 칼슘 이온은 실온에서 물 함유 용액에 용해시 칼슘 이온을 생성할 수 있는 칼슘 화합물로부터 유래된다. 칼슘 화합물은 무기 칼슘 화합물, 예컨대 질산칼슘, 염화칼슘, 칼슘 퍼클로레이트, 칼슘 몰리브데이트, 칼슘 텅스테이트, 칼슘 바나데이트, 수산화칼슘, 또는 이들의 조합일 수 있다. 칼슘 화합물은 열 전달 유체 중에 가용성이다. 여기 사용된 가용성은 육안으로 미립자 물질이 보이지 않도록 용해되는 것으로 정의된다. 또한, 칼슘 화합물은 칼슘 이온과 하나 이상의 카복실산 기를 함유하는 유기산 간에 형성된 칼슘염, 예컨대 칼슘 폴리아크릴레이트, 칼슘 폴리말레에이트, 칼슘 락테이트, 칼슘 시트레이트, 칼슘 타르트레이트, 칼슘 글루코네이트, 칼슘 글루코헥토네이트, 칼슘 글리콜레이트, 칼슘 글루카레이트, 칼슘 석시네이트, 칼슘 하이드록시석시네이트, 칼슘 아디페이트, 칼슘 옥살레이트, 칼슘 말로네이트, 칼슘 설파메이트, 칼슘 포메이트, 칼슘 아세테이트, 칼슘 프로피오네이트, 지방족 트리카복실산 또는 지방족 테트라카복실산의 칼슘염, 및 전술한 칼슘 화합물들의 조합일 수 있다.
- [0020] 아크릴레이트계 폴리머는 수용성 폴리머이다(200 내지 200,000 달톤의 평균 분자량). 예시적인 아크릴레이트 폴리머는 폴리아크릴레이트, 아크릴레이트계 폴리머, 코폴리머, 테르폴리머, 및 쿼드폴리머, 예컨대 아크릴레이트/아크릴아미드 코폴리머, 폴리메타크릴레이트, 폴리말레산 또는 무수말레 폴리머, 말레산계 폴리머, 이들의

코폴리머 및 테르폴리머, 폴리아크릴아미드를 포함하는 변형된 아크릴아미드계 폴리머, 아크릴아미드계 코폴리머 및 테르폴리머를 포함한다. 일반적으로, 사용하기에 적합한 수용성 폴리머는 (1) C₃ 내지 C₁₆ 모노에틸렌 불포화 모노- 또는 디카복실산 또는 이들의 염을 함유하는 적어도 하나의 단량체 단위; 또는 (2) 아미드, 니트릴, 카복실레이트 에스테르, 산 할라이드(예를 들어, 클로라이드), 및 산 무수물, 및 이들의 조합과 같은 C₃ 내지 C₁₆ 모노에틸렌 불포화 모노- 또는 디카복실산 유도체를 함유하는 적어도 하나의 모노머 단위를 가진 호모폴리머, 코폴리머, 테르폴리머 및 인터폴리머를 포함한다. 일부 구체예에서, 아크릴레이트계 폴리머는 포스피노폴리아크릴레이트를 포함한다.

[0021] 포스포노카복실레이트는 하기 일반식을 갖는 포스포화된 화합물이다:

[0022] $H[CHRCHR]_n-PO_3M_2$

[0023] 상기 식에서 각 유닛의 적어도 하나의 R 기는 COOM, CH₂OH, 설펜 또는 포스포노 기이고, 다른 R 기는 제1 R 기와 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 또는 COOM, 하이드록실, 포스포노, 설펜, 설파토, C₁₋₇ 알킬, C₁₋₇ 알켄일 기 또는 카복실레이트, 포스포노, 설펜, 설파토 및/또는 하이드록실 치환된 C₁₋₇ 알킬 또는 C₁₋₇ 알켄일 기이고, n은 1 또는 1보다 큰 정수이고, 각 M은 수소 또는 알칼리 금속 이온, 예컨대 나트륨 이온, 칼륨 이온 등이다. 또한, 적어도 하나의 COOM 기가 R 기 중 하나에 존재할 것이다. 바람직하게, 포스포노카복실레이트는 식 $H[CH(COOM)CH-(COOM)]_n-PO_3M_2$ 의 말레산의 포스포화된 올리고머 또는 포스포화된 올리고머들의 혼합물이며, 여기서 n은 1 또는 1보다 큰 정수이고, M은 이 화합물이 수용성이도록 하는 양이온성 종들(예를 들어, 알칼리 금속 양이온)이다. 예시적인 포스포노카복실레이트는 포스포노석신산, 1-포스포노-1,2,3,4-테트라카복시부탄, 및 1-포스포노-1,2,3,4,5,6-헥사카복시헥산을 포함한다. 포스포노카복실레이트는 "n"이 상이한 값들인 전술한 식을 갖는 화합물들의 혼합물일 수 있다. "n"의 평균 값은 1 내지 2, 또는 더 구체적으로 1.3 내지 1.5일 수 있다. 포스포노카복실레이트의 합성은 공지이며, U.S. Patent No. 5,606,105에 설명된다. 포스포노카복실레이트는 상기 설명된 카복실산과 별개이고 상이하다. 상기 설명된 카복실산은 탄소, 수소 및 산소로 구성되고, 비-산소 헤테로원자를 갖지 않는다.

[0024] 포스피노카복실레이트는 하기 일반식을 갖는 화합물이다:

[0025] $H[CHR^1CHR^1]_n-P(O_2M)-[CHR^2CHR^2]_mH$

[0026] 상기 식에서 각 유닛의 적어도 하나의 R¹ 기는 COOM, CH₂OH, 설펜 또는 포스포노 기이고, 다른 R¹ 기는 제1 R¹ 기와 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 또는 COOM, 하이드록실, 포스포노, 설펜, 설파토, C₁₋₇ 알킬, C₁₋₇ 알켄일 기 또는 카복실레이트, 포스포노, 설펜, 설파토 및/또는 하이드록실 치환된 C₁₋₇ 알킬 또는 C₁₋₇ 알켄일 기이고, n은 1 이상의 정수이고, 각 M은 수소 또는 알칼리 금속 이온, 예컨대 나트륨 이온, 칼륨 이온 등이다. 유사하게, 각 유닛의 적어도 하나의 R² 기는 COOM, CH₂OH, 설펜 또는 포스포노 기이고, 다른 R² 기는 제1 R² 기와 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 또는 COOM, 하이드록실, 포스포노, 설펜, 설파토, C₁₋₇ 알킬, C₁₋₇ 알켄일 기 또는 카복실레이트, 포스포노, 설펜, 설파토 및/또는 하이드록실 치환된 C₁₋₇ 알킬 또는 C₁₋₇ 알켄일 기이고, m은 0 이상의 정수이다. 또한, 적어도 하나의 COOM 기가 R¹ 및 R² 기 중 하나에 존재할 것이다. 예시적인 포스피노카복실레이트는 U.S. Patent Nos. 6,572,789 및 5,018,577에 설명된 포스피니코석신산 및 수용성 염들, 포스피니코비스(석신산) 및 수용성 염들 및 포스피니코석신산 올리고머 및 염들을 포함한다. 포스포노카복실레이트는 "n" 및 "m"이 상이한 값들인 전술한 식을 갖는 화합물들의 혼합물일 수 있다. 포스피노카복실레이트는 상기 설명된 카복실산과 별개이고 상이하다.

[0027] 예시적인 계면활성제는 지방산 에스테르, 예컨대 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리알킬렌글리콜, 폴리알킬렌글리콜 에스테르, 에틸렌옥사이드(EO)와 프로필렌옥사이드(PO)의 코폴리머, 소르비탄 지방산 에스테르의 폴리옥시알킬렌 유도체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 비-이온성 계면활성제의 평균 분자량은 약 55 내지 약 300,000 또는 더 구체적으로 약 110 내지 약 10,000일 수 있다. 적합한 소르비탄 지방산 에스테르는 소르비탄 모노라우레이트(예를 들어, 상표명 Span® 20, Arlacel® 20, S-MAZ® 20M1로 판매), 소르비탄 모노팔미테이트(예를 들어, Span® 40 또는 Arlacel® 40), 소르비탄 모노스테아레이트(예를 들어, Span® 60, Arlacel® 60, 또는 S-

MAZ® 60K), 소르비탄 모노올레레이트(예를 들어, Span® 80 또는 Arl-ace1® 80), 소르비탄 모노세스퀴올레이트(예를 들어, Span® 83 또는 Arl-ace1® 83), 소르비탄 트리올레레이트(예를 들어, Span® 85 또는 Arl-ace1® 85), 소르비탄 트리스테아레이트(예를 들어, S-MAZ® 65K), 소르비탄 모노탈레이트(예를 들어, S-MAZ® 90)를 포함한다. 적합한 폴리알킬렌글리콜은 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 및 이들의 혼합물을 포함한다. 사용하기에 적합한 폴리에틸렌글리콜의 예들은 Dow Chemical Company의 CARBOWAX® 폴리에틸렌글리콜 및 메톡시폴리에틸렌글리콜(예를 들어, CARBOWAX PEG 200, 300, 400, 600, 900, 1000, 1450, 3350, 4000 & 8000 등) 또는 BASF Corp.의 PLURACOL® 폴리에틸렌글리콜(예를 들어, Pluracol® E 200, 300, 400, 600, 1000, 2000, 3350, 4000, 6000 및 8000 등)을 포함한다. 적합한 폴리알킬렌글리콜 에스테르는 다양한 지방산의 모노- 및 디에스테르, 예컨대 BASF의 MAPEG® 폴리에틸렌글리콜에스테르(예를 들어, MAPEG® 200ML 또는 PEG 200 모노라우레이트, MAPEG® 400 DO 또는 PEG 400 디올레레이트, MAPEG® 400 MO 또는 PEG 400 모노올레레이트, 및 MAPEG® 600 DO 또는 PEG 600 디올레레이트 등)를 포함한다. 에틸렌옥사이드(EO)와 프로필렌옥사이드(PO)의 적합한 코폴리머는 BASF의 다양한 Pluronic 및 Pluronic R 블록코폴리머 계면활성제, DOWFAX 비-이온성 계면활성제, UCON® 플루이드 및 DOW Chemical의 SYNALOX 윤활제를 포함한다. 소르비탄 지방산 에스테르의 적합한 폴리옥시알킬렌 유도체는 폴리옥시에틸렌 20 소르비탄 모노라우레이트(예를 들어, 상표명 TWEEN 20 또는 T-MAZ 20로 판매되는 제품), 폴리옥시에틸렌 4 소르비탄 모노라우레이트(예를 들어, TWEEN 21), 폴리옥시에틸렌 20 소르비탄 모노팔미테이트(예를 들어, TWEEN 40), 폴리옥시에틸렌 20 소르비탄트 모노스테아레이트(예를 들어, TWEEN 60 또는 T-MAZ 60K), 폴리옥시에틸렌 20 소르비탄 모노올레레이트(예를 들어, TWEEN 80 또는 T-MAZ 80), 폴리옥시에틸렌 20 트리스테아레이트(예를 들어, TWEEN 65 또는 T-MAZ 65K), 폴리옥시에틸렌 5 소르비탄 모노올레레이트(예를 들어, TWEEN 81 또는 T-MAZ 81), 폴리옥시에틸렌 20 소르비탄 트리올레레이트(예를 들어, TWEEN 85 또는 T-MAZ 85K) 등을 포함한다.

[0028] 예시적인 거품방지제는 폴리디메틸실록산 에멀전 기재 거품방지제를 포함한다. 이들은 Performance Chemicals, LLC(Boscawen, NH)의 PC-5450NF; CNC Intern-ational(Woonsocket, RI)의 CNC 안티폼 XD-55 NF 및 XD-56을 포함한다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 다른 거품방지제는 BASF의 Pluronic L-61과 같은 에틸렌옥사이드(EO)와 프로필렌옥사이드(PO)의 코폴리머를 포함한다.

[0029] 일반적으로, 선택적인 거품방지제는 실리콘, 예를 들어 SAG 10 또는 OSI Sp-ecialties, Dow Corning 또는 다른 공급자로부터 이용가능한 유사한 제품들; 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드(EO-PO) 블록 코폴리머 및 프로필렌옥사이드-에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드(PO-EO-PO) 블록 코폴리머(예를 들어, Pluronic L61, Pluronic L81, 또는 다른 Pluronic 및 Pluronic C 제품); 폴리(에틸렌옥사이드) 또는 폴리(프로필렌옥사이드), 예를 들어, PPG 2000(즉, 2000의 평균 분자량을 가진 폴리프로필렌옥사이드); 소수성 비정질 실리카; 폴리디옥시노실록산계 제품(예를 들어, 폴리디메틸실록산(PDMS)을 함유하는 제품 등); 지방산 또는 지방산 에스테르(예를 들어, 스테아르산 등); 지방산 알코올, 알콕실화된 알코올 및 폴리글리콜; 폴리에테르 폴리올 아세테이트, 폴리에테르 에톡실화된 소르비톨 헥사올레레이트, 및 폴리(에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드) 모노알릴 에테르 아세테이트; 왁스, 나프타, 케로센 및 방향족 오일; 및 전술한 거품방지제들 중 하나 이상을 포함하는 조합을 포함할 수 있다.

[0030] 열 전달 유체 첨가제 조성물은 몇 가지 방식으로 사용될 수 있다. 그것은 열 전달 유체를 형성하기 위해서 물, 비-수용매, 또는 물과 비-수용매의 조합과 조합될 수 있다. 그것은 열 전달 유체의 조성을 변형하기 위해서 기존 열 전달 유체에 첨가될 수 있다. 그것은 열 전달 유체를 변형하기 위해서 열 전달 유체를 포함하는 열 전달 시스템에 첨가될 수 있다.

[0031] 열 전달 유체를 제조하는 방법은 열 전달 첨가제 조성물을 물, 비-수용매, 또는 물과 비-수용매의 조합과 조합하는 것을 포함하며, 여기서 상기 열 전달 첨가제 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량 퍼센트(wt%) 이상의 카복실레이트; 아졸 화합물; 염기; 및 물을 포함하고, 상기 염기는 열 전달 첨가제 조성물이 물로 50 부피%까지 희석되었을 때 7 내지 10.5의 pH를 얻기에 충분한 양으로 존재한다. 열 전달 유체를 제조하는데 유용한 비-수용매는 열 전달 유체 첨가제 조성물과 관련하여 상기 설명된 것들과 1 내지 4개의 탄소 원자를 가진 알코올(예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올) 및 여기 설명된 비-수용매들 중 둘 이상을 포함하는 조합을 포함한다.

[0032] 열 전달 첨가제 조성물은 1 대 5 내지 1 대 40의 범위의 부피비로 물 및/또는 비-수용매와 조합될 수 있다. 이 범위 내에서 부피비는 1 대 9 이하, 또는 1 대 5 이하일 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 부피비는 1 대 18 이상, 또는 1 대 36 이상일 수 있다.

[0033] 변형된 열 전달 유체를 제조하는 방법은 열 전달 첨가제 조성물을 기존 열 전달 유체와 조합하여 변형된 열 전달 유체를 형성하는 것을 포함하며, 여기서 상기 열 전달 유체 첨가제는 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량 퍼센트(wt%) 이상의 카복실레이트; 아졸 화합물; 염기; 및 물을 포함하고, 상기 염기는 열 전달 첨가제 조성물이 물로 50 부피%까지 희석되었을 때 7 내지 10.5의 pH를 얻기에 충분한 양으로 존재한다. 기존 열 전달 유체는 새 것일 수 있거나(열 전달 시스템 밖에서 사용된), 또는 기존 열 전달 유체가 사용될 수 있다(이미 열 전달 시스템과 접촉된).

[0034] 열 전달 첨가제 조성물은 1 대 10 내지 1 대 50의 범위의 부피비로 기존 열 전달 유체와 조합될 수 있다. 이 범위 내에서 부피비는 1 대 35 이상, 또는 1 대 25 이상일 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 부피비는 1 대 10 이하, 또는 1 대 20 이하일 수 있다.

[0035] 또한, 해비 듀티 엔진과 같은 일부 용도에서는 아질산염, 물리브레이트, 및 이들의 염과 같은 하나 이상의 추가의 부식 억제제를 포함시키는 것이 바람직할 수 있다고 고려된다.

[0036] 열 전달 첨가제 조성물은 다음의 비제한적 실시예들에 의해서 더 증명된다.

[0037] 실시예

[0038] 표 1에 나타난 열 전달 첨가제 조성물을 얻어진 성분들을 조합하여 제조했다. 표에 나타난 양은 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량 퍼센트 단위이다. PM-5150은 Prestone Products Corporation로부터 상업적으로 이용가능한 거품방지제이다. Chromatint Orange 1735는 Chromatech Incorporated로부터 상업적으로 이용가능한 착색제이다. Dye X-0714는 Chromatech Incorporated로부터 상업적으로 이용가능한 착색제이다. Uranine 염료는 Chromatech Incorporated로부터 상업적으로 이용가능하다.

표 1

	농축물 A	농축물 B	농축물 C	농축물 D	농축물 E
에틸렌글리콜	37.1720	36.9670	34.9983	30.5685	26.5582
나트륨 톨릴트리아졸	2.3600	2.3600	2.3599	2.6067	2.7654
수산화나트륨	9.8690	9.8690	9.8695	10.9830	11.6631
네오데칸산	9.5900	9.5900	9.5895	10.5704	11.1373
2-에틸헥산산	28.7700	28.7700	28.7786	31.6737	33.4404
탈이온수	12.2290	12.2290	12.2294	13.5896	14.4285
PM-5150 거품방지			1.9999		
Chromatint Orange 1735		0.2150			
Dye X-0714			0.1750		
Uranine 염료, 40%	0.0100			0.0082	0.0071
합계, %	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
% 물로 희석시 pH	9.5	9.5	--	10.01	10.34

[0040] 농축물 B를 상이한 종류의 희석제로 상이한 양으로 희석하여 표 2에 나타난 시험 용액들을 형성했다. 표 2에 언급된 시험 수의 조성을 표 3에 나타낸다. 시험 용액은 ASTM D4340 및 D1384에 따라서 시험했다. 표 2에서 양은 중량부 단위이다. 표 3에서 양은 중량 퍼센트 단위이다.

표 2

	시험 용액 A	시험 용액 B	시험 용액 C	시험 용액 E
농축물 B	175	175	175	175
에틸렌글리콜	1370		685	
시험 수	2055	2055	1713	1370
상업적 냉각제 농축물		1370	1027	2055
ASTM D4340의 시험 결과				
mg/cm ² /wk, 세척수, 25v% 냉각제	-0.05	-0.05	0.01	0.03
mg/cm ² /wk, 세척산, 25v% 냉각제	-0.04	-0.01	0.06	0.10
ASTM D1384의 시험 결과				
시험편 중량 손실(mg), 3회 중복 시험의 평균				

구리, UNS C11000	1.2	1.4	1.0	2.3
ASTM 솔더, SAE 3A	0.0	-0.3	-0.4	0.6
브라스, UNS C26000	-1.5	0.0	-0.2	0.6
탄소 스틸, UNS G10200	-0.7	-0.7	-0.3	-0.2
캐스트 철, UNS F10007	-2.3	-1.4	-1.0	-1.0
캐스트 알루미늄, UNS A23190	4.0	3.1	1.1	-1.1

[0042] 상업적 냉각제 농축물은 Extended Life OAT 타입 냉각제 농축물이었다. "세척수"는 시험 종료시 시험 샘플과 그것을 세척한 최초의 물을 취해서 부식 속도를 결정하는 것을 말한다. "세척산"은 동일한 시험 샘플을 취해서 ASTM D4340 따라서 산 세척을 행한 것을 말한다. 다음에, 이들 두 세트의 숫자를 비교해서 추가의 정보를 제공할 수 있다. 이들 숫자의 비교는 샘플 표면에 부착물이 있는 경우를 나타낸다(물 세척은 그것을 제거하지 않지만 산 세척은 제거할 것이다).

표 3

[0043]

	wt%
탈이온수	99.8909
황산나트륨, Na ₂ SO ₄	0.0148
염화나트륨, NaCl	0.0165
포름산나트륨, HCOONa	0.0138
질산제2철, Fe(NO ₃) ₃	0.0217
질산알루미늄, Al(NO ₃) ₃	0.0224
탄산칼슘, CaCO ₃	0.0200

[0044] 또한, 농축물 B를 다양한 양의 물로 희석하고 ASTM D4340에 따라서 부식 속도에 대해서 시험했다. 각 용액은 또한 100ppm의 NaCl을 포함한다. 이들 희석물을 ASTM D4340에 따라서 시험했다.

표 4

[0045]

탈이온수 및 100ppm NaCl 중 wt% 농축물 B	부식 속도	
	세척수, mg/cm ² /wk	세척산, mg/cm ² /wk
2.5	0.05	0.22
10.0	-0.11	-0.16
20.0	-0.12	-0.14
50.0	0.12	0.16
60.0	-0.02	0.03

[0046] 마지막으로, 탈이온수 중 다양한 농도의 농축물 B를 빙점에 대해서 시험했다. 이 데이터는 화씨와 섭씨로 모두 나타낸다. 결과를 표 5에 나타낸다. 용액의 pH도 또한 시험했다.

표 5

[0047]

wt% 농축물 B	wt% 탈이온수	빙점, °F	빙점, °C	pH
70	30	-22.9	-30.5	--
60	40	-8.1	-22.3	--
50	50	2.3	-16.5	9.6
25	75	18.6	-7.4	9.2
10	90	27.9	-2.3	8.7
5	95	30.2	-1	8.6

[0048] 단수형 "한", "어떤" 및 "그"는 문맥상 분명히 다른 의미가 아니라면 복수의 의미를 포함한다. 동일한 특징이나 성분을 인용하는 모든 범위의 종점은 독립적으로 조합가능하며 인용된 종점을 포함한다. 모든 참고문헌은

참고로 여기 포함된다. 용어 "제1", "제2" 등은 여기서 어떤 순서, 양 또는 중요도를 표시하지 않고 오히려 한 요소를 다른 것로부터 구별하기 위해서 사용된다. 여기 설명된 다양한 구체예들과 범위들은 그 설명이 모순되지 않는 범위에서 조합가능하다.

[0049] 전형적인 구체예들이 예시의 목적으로 제시되었지만 전술한 설명은 본원 범위에 대한 제한으로 간주되어서는 안 된다. 따라서, 다양한 변형, 개조 및 대안들이 본원 정신 및 범위로부터 벗어나지 않고 당업자에게 생길 수 있다.